

Газохроматографическое определение неполярных примесей в этаноле и ацетоне с использованием заполненного оксидом алюминия вкладыша в инжекторе

Г.А. Журавлёва, *О.В. Родинков

Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 198504, С.-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26

*Адрес для переписки: Родинков Олег Васильевич, E-mail: rodinkov@rambler.ru

Поступила в редакцию 16 июля 2018 г., после исправления – 6 августа 2018 г.

Газохроматографическое определение примесей в органических растворителях осложняется присутствием на хроматограмме широкого пика растворителя, который может перекрывать пики анализов. Особенно затруднено определение анализов, которые удерживаются в газохроматографической колонке сильнее основного компонента, поскольку пик последнего, как правило, имеет вытянутый хвост. Цель настоящей работы – оценка аналитических возможностей схемы газохроматографического определения неполярных примесей в полярных растворителях с селективным удерживанием растворителя в лайнере, заполненном высокополярным сорбентом. Мы априорно оценили возможность применения для удерживания паров полярных растворителей наиболее распространенных в газовой хроматографии высокополярных адсорбентов, таких как цеолиты, силикагели и оксид алюминия. Цеолиты пришлось отвергнуть, так как для их регенерации требуется слишком высокая температура. В отличие от силикагеля (диоксида кремния) оксид алюминия наряду со специфической молекулярной адсорбцией способен также к сильной хемосорбции полярных и, прежде всего, кислородсодержащих органических соединений. Поскольку последнее обстоятельство должно способствовать более сильному удерживанию указанных соединений в широком диапазоне температур, предпочтение было отдано оксиду алюминия. Оксид алюминия как адсорбент обладает рядом достоинств, термическая стабильность и легкость регенерации, высокая механическая прочность и невысокая стоимость. Предложена схема газохроматографического определения неполярных примесей (алифатические и ароматические углеводороды) в полярных растворителях (этанол, ацетон), основанная на селективном удерживании растворителей во вкладыше инжектора, заполненном оксидом алюминия. Установлена группа легкокипящих полярных органических соединений, имеющих достаточно высокое сродство к оксиду алюминия, и группа неполярных соединений, которые практически не удерживаются на этом сорбенте. Принадлежность соединения к той или иной группе определяется величиной его диэлектрической проницаемости. Аналитические возможности предложенной схемы исследованы на примере стандартных растворов алифатических и ароматических углеводородов в этаноле и ацетоне. Показана возможность повышения повторяемости и многократного снижения пределов обнаружения анализов, имеющих на выбранной для разделения капиллярной колонке параметры удерживания, близкие к параметрам удерживания основного компонента. При этом метрологические характеристики для других компонентов изменяются незначительно. Возможности предложенной схемы анализа проиллюстрированы хроматограммами разделения растворов, содержащих микропримесь бензина в этаноле и ацетоне.

Ключевые слова: хроматография газовая, капиллярная, полярные растворители, этанол, ацетон, анализ, неполярные примеси, определение, лайнер, оксид алюминия.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2018, vol. 22, no. 3, pp. 267-272

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.3.007

Gas chromatographic determination of nonpolar impurities in ethanol and acetone using an aluminum oxide filled liner in the injector

G.A. Zhuravleva, *O.V. Rodinkov

St. Petersburg State University, Institute of Chemistry,
26 University Ave, Peterhof, St. Petersburg, 198504, Russian Federation

*Corresponding author: Oleg V. Rodinkov, E-mail: rodinkov@rambler.ru

Submitted 16 July 2018, received in revised form 6 August 2018

Gas chromatographic determination of impurities in organic solvents is complicated by the presence of a wide solvent peak on the chromatogram that can overlap with the peaks of the analytes. Especially difficult is the determination of analytes that are held in the gas chromatography column stronger than the main component since the peak of the latter usually has an elongated tail. The purpose of this paper is to evaluate the analytical capabilities of the gas chromatographic determination of nonpolar impurities in polar solvents with the selective solvent retention using a liner filled with a high-polar sorbent. We have a priori evaluated the possibility of using highly polar adsorbents, such as zeolites, silica gels and aluminum oxide, which are most common in gas chromatography for the retention of polar solvent vapors. Zeolites had to be rejected due to a high temperature requirement for their regeneration. In contrast to silica gel (silicon dioxide), aluminum oxide, along with the specific molecular adsorption, is also capable of strong chemisorption of polar and, above all, oxygen-containing organic compounds. Since the latter circumstance should promote stronger retention of these compounds over a wide temperature range, a preference is given to an aluminum oxide. Aluminum oxide as an adsorbent has several advantages: thermal stability and ease of regeneration, high mechanical strength and low cost. A scheme for gas chromatographic determination of nonpolar impurities (aliphatic and aromatic hydrocarbons) in polar solvents (ethanol, acetone) based on the selective retention of solvents in a liner filled with aluminum oxide is proposed. A group of low boiling polar organic compounds having a sufficiently high affinity for aluminum oxide and a group of nonpolar compounds that are practically not retained on this sorbent have been established. The affiliation of a compound to a particular group is determined by its dielectric permittivity. The analytical possibilities of the proposed scheme is investigated using standard solutions of aliphatic and aromatic hydrocarbons in ethanol and acetone. The possibility of increasing the repeatability and repeatedly decreasing the detection limits of analytes having retention parameters close to the retention parameters of the main component at the capillary column selected for separation is shown. At the same time, the metrological characteristics for the other components change insignificantly. The possibilities of the proposed scheme of analysis are also illustrated by chromatograms of separation of solutions containing a micro impurity of gasoline in ethanol and acetone.

Keywords: gas, capillary chromatography, polar solvents, ethanol, acetone, analysis, nonpolar impurities, determination, liner, aluminum oxide.

Введение

Газохроматографическое определение примесей в органических растворителях, которое чаще всего проводят при оценке чистоты последних и анализе органического экстракта после концентрирования [1, 2], осложняется присутствием на хроматограмме широкого пика растворителя, который может перекрывать пики определяемых примесей (аналитов). При этом, чем меньше концентрация аналита, тем сложнее его определение. Особенно затруднено определение аналитов, которые удерживаются в газохроматографической колонке сильнее основного компонента, поскольку пик последнего, как правило, имеет вытянутый хвост. Одним из решений этой проблемы при определении примесей в этаноле может служить модификация сорбента в насадочной колонке хлоридом кобальта (II), который селективно удерживает высокополярные кислородсодержащие соединения, включая низкомолекулярные алифатические спирты [3]. Однако подобный прием практически непригоден для капиллярных колонок.

Для определения микропримесей в растворителях в капиллярной газовой хроматографии в настоящее время предложено несколько методических приемов, связанных с использованием в инжекторе газового хроматографа лайнеров (вкладышей), заполненных различными инертными или сорбционно-активными материалами [4, 5]. После введения в холодный инжектор довольно большого (до 250 мкл) объема пробы растворителя его в течение нескольких минут отдувают потоком газа-носителя из

инжектора и направляют на сброс. При этом менее летучие и сильнее удерживающиеся на сорбенте аналиты остаются в лайнере. На второй стадии закрывают сбросной вентиль и осуществляют термодесорбцию аналитов путем нагревания лайнера в инжекторе. В это время аналиты в потоке газа-носителя поступают в «холодную» газохроматографическую колонку и концентрируются (криофокусируются) на её начальных участках. И, наконец, на заключительной стадии открывается сбросной вентиль, обеспечивающий необходимое для функционирования капиллярных колонок деление потока газа-носителя, и через определенный интервал времени начинается повышение температуры газохроматографической колонки по заданной программе.

Подобный методический подход с отдувкой потоком газа-носителя основного количества растворителя из холодного инжектора, с одной стороны, предусматривает применение специального хроматографа с инжектором, обеспечивающим программирование температуры, а, с другой стороны, рассчитан на определение аналитов, значительно менее летучих, чем сам растворитель. Для определения аналитов, близких по летучести к растворителю, целесообразно найти и поместить в лайнер сорбент, селективно удерживающий растворитель. При этом желательно, чтобы удерживание растворителя было обратимым, что позволяет обойтись без периодической замены лайнера.

Цель настоящей работы – оценка аналитических возможностей схемы газохроматографического определения неполярных примесей в поляр-

ных растворителей с селективным удерживанием растворителя в лайнере, заполненном высокополярным сорбентом.

Экспериментальная часть

Тестовые органические вещества имели квалификацию «х.ч.». Растворы готовили объемно-объемным способом.

Нейтральный активированный оксид алюминия («Мерск») в γ -модификации с активностью по Брокману I и размером частиц сорбента 60 мкм перед применением выдерживали в воздушном термостате при 350 °C до постоянной массы, после чего заполняли им стеклянный вкладыш (лайнер). Длина сорбционного слоя составляла 4 см, а масса сорбента – 160 мг. Лайнер помещали в отделение испарителя газового хроматографа и регенерировали в потоке газа-носителя в течение 20 минут. При отсутствии оксида алюминия лайнер заполняли стекловолокном. Газовый хроматограф «Кристалл 5000.2» был снабжен пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и капиллярными колонками с неполярной фазой (10 м × 0.53 мм × 2.65 мм) ВРХ-1 (100 % диметилполисилоксан) и полярной фазой (30 м × 0.32 мм) OPTIMA WAX Plus. Температура в термостате хроматографа – 60 °C, детектора – 200 °C, газ-носитель – азот. Пробы вводили микрошприцами на 1 мкл. Объем пробы составлял 0.5 мкл, скорость газа-носителя – 30 см/с, с делением потока 1 : 5.

Результаты и их обсуждение

Обоснование выбора сорбента. Попытка селективного удерживания полярных растворителей с помощью сорбентов на основе солей переходных металлов, которые ранее показали высокую эффективность при концентрировании примесей полярных соединений из воздуха [9], оказалась неудачной. Емкость этих сорбентов по отношению к парам чистого этанола оказалась незначительной, и присутствие сорбента в картридже слабо влияло на параметры удерживания этанола. Исходя из это-

го результата, мы проанализировали возможность применения для удерживания паров полярных растворителей, наиболее распространенных в газовой хроматографии высокополярных адсорбентов, таких как цеолиты, силикагели и оксид алюминия [10].

Цеолиты пришлось сразу отвергнуть, так как необходимая для их регенерации температура (450 °C) превышает максимально возможную температуру в инжекторе используемого хроматографа. В отличие от силикагеля (диоксида кремния) оксид алюминия наряду со специфической молекулярной адсорбцией способен также к сильной хемосорбции полярных и, прежде всего, кислородсодержащих органических соединений [11]. Поскольку последнее обстоятельство должно способствовать более сильному удерживанию указанных соединений в широком диапазоне температур, предпочтение было отдано оксиду алюминия. Оксид алюминия как адсорбент обладает рядом достоинств: термическая стабильность и легкость регенерации, высокая механическая прочность и невысокая стоимость.

В последние годы оксид алюминия все чаще используется в капиллярных и поликапиллярных PLOT-колонках, в которых он играет роль сорбционно-активного слоя, нанесенного на внутренние стенки кварцевого капилляра [12, 13]. Однако, в силу крайне низкой сорбционной емкости капиллярных колонок решение поставленных выше аналитических задач более рационально при заполнении оксидом алюминия лайнера инжектора.

Закономерности удерживания органических соединений при использовании лайнера с Al_2O_3 . Результаты проведенных исследований показали, что при температуре лайнера 150-200 °C независимо от используемой капиллярной колонки все тестовые вещества можно разделить на две группы. Первую группу образуют неполярные и слабополярные соединения, для которых время удерживания практически не зависит от присутствия в лайнере оксида алюминия. В табл. 1 удерживание таких веществ в соответствующей графе отмечено

Таблица 1

Степень удерживания различных органических веществ на Al_2O_3 и их диэлектрическая проницаемость (ϵ) при 20 °C

Table 1

The degree of retention of various organic substances on Al_2O_3 and their dielectric constant (ϵ) at 20 °C

Вещество	ϵ [16]	Удерживание на Al_2O_3	Вещество	ϵ [16]	Удерживание на Al_2O_3
Пентан	1.8	-	Этилацетат	6.0	+
Гексан	1.9	-	Пиридин	12.3	+
Октан	2.0	-	Амиловый спирт	13.9	+
Тетрахлорид углерода	2.2	-	Бутанол	17.7	+
Бензол	2.3	-	Пропанол	20.1	+
Толуол	2.4	-	Ацетон	21.4	+
Дихлорметан	2.6	-	Этанол	24.5	+
Диэтиловый эфир	4.4	-	Метанол	32.6	+
Хлороформ	4.7	-	Ацетонитрил	38	+
Бутилацетат	5.0	+	Нитрометан	38.6	+

Таблица 2

Метрологические характеристики традиционной и предложенной схем определения неполярных микрокомпонентов в этаноле. 1 – капиллярная колонка с полярной фазой OPTIMA WAX Plus; 2 – капиллярная колонка с неполярной фазой BPX1; S – относительное стандартное отклонение; C_{\min} – предел обнаружения

Table 2

Metrological characteristics of traditional and proposed schemes for the determination of nonpolar micro components in ethanol. 1 – capillary column with polar phase OPTIMA WAX Plus; 2 – capillary column with nonpolar phase BPX1; S is the relative standard deviation; C_{\min} is detection limit

Компонент	S, %				C_{\min} , мг/л			
	без Al_2O_3		с Al_2O_3		без Al_2O_3		с Al_2O_3	
	Кол. 1	Кол. 2	Кол. 1	Кол. 2	Кол. 1	Кол. 2	Кол. 1	Кол. 2
Пентан	4.7	5.2	2.1	2.4	1	>100	1	1
Гексан	4.2	4.2	2.6	1.8	1.5	3	1	1.5
Бензол	5.1	4.6	2.8	2.4	>100	4	2	2
Гептан	4.8	4.5	1.9	2.1	2	4	2	3
Октан	3.9	3.1	2.3	2.5	3	5	3	5
Нонан	5.0	4.1	2.9	2.8	>100	7	4	5
Декан	4.2	4.4	2.8	2.1	7	5	6	5
Толуол	4.5	4.9	2.9	2.6	4	8	3	6

знаком «минус». Во вторую группу входят более полярные соединения, для которых времена удерживания при заполнении лайнера оксидом алюминия превышает 10 минут при дозировании 1 мкл чистого вещества. Такое подразделение аналитов целесообразно также из-за того, что времена удерживания полярных соединений очень сильно зависят от объема пробы и концентрации аналитов. Удерживание указанных веществ в соответствующей графе отмечено знаком «плюс».

Принадлежность соединения к той или иной группе зависит от его полярности и поддается априорной оценке, исходя из величины диэлектрической проницаемости (ϵ) этого соединения. Известно, что диэлектрическая проницаемость может служить мерой полярности органических растворителей [14, 15]. Как следует из табл. 1, если $\epsilon < 4$, то удерживанием на Al_2O_3 можно пренебречь, и напротив, если $\epsilon > 5$, то данное соединений удерживается на Al_2O_3 достаточно сильно. Таким образом, оксид алюминия может быть использован для селективного удерживания высокополярных органических соединений с целью определения в них неполярных и слабополярных микропримесей, у которых диэлектрическая проницаемость (безразмерная величина) не превышает 4 единиц.

Оценка аналитических возможностей предложенной схемы. Оценку возможностей схемы анализа проводили на модельных растворах, содержащих в качестве основных компонентов этанол и ацетон, а в качестве микрокомпонентов неполярные (алканы) и слабополярные (ароматические углеводороды) соединения, практически не удерживающиеся на Al_2O_3 при 200 °C.

Поскольку параметры удерживания высокополярных растворителей очень сильно зависят от объема растворителя, введенного в хроматограф,

для оценки их параметров удерживания, а точнее времени, по истечении которого они начинают появляться на хроматограмме, проводили многократное дозирование указанных растворителей по 0.5 мкл с интервалом 5 минут. Установлено, что пики растворителей начинают появляться на хроматограмме приблизительно через 20 минут. За это время можно провести два параллельных определения с продолжительностью по 10 минут или 4 параллельных определения – по 5 минут. После этого требуется 20 минутное регенерирование (удаление основных компонентов) находящегося в лайнере Al_2O_3 в потоке газа-носителя при 350 °C. Общая продолжительность процедур нагревания инжектора до температуры регенерирования и последующего охлаждения до 200 °C составляет приблизительно 15 минут.

Сопоставление метрологических характеристик традиционной схемы определения неполярных микрокомпонентов в этаноле и предложенной схемы (табл. 2) показывает, что заполнение лайнера Al_2O_3 позволяет значительно повысить повторяемость и снизить пределы обнаружения аналитов, параметры удерживания которых на выбранной капиллярной колонке близки к параметрам удерживания основного компонента – этанола. Для первой колонки такими аналитами являются бензол и нонан, а для второй колонки – пентан. В то же время для других компонентов, время удерживания которых достаточно сильно отличается от времени удерживания этанола, присутствие оксида алюминия практически не влияет на метрологические характеристики определения этих аналитов.

В качестве иллюстрации аналитических возможностей предложенной схемы на рис. 1 и 2 представлены хроматограммы, полученные при анализе этанола с микропримесью бензина АИ-92 по

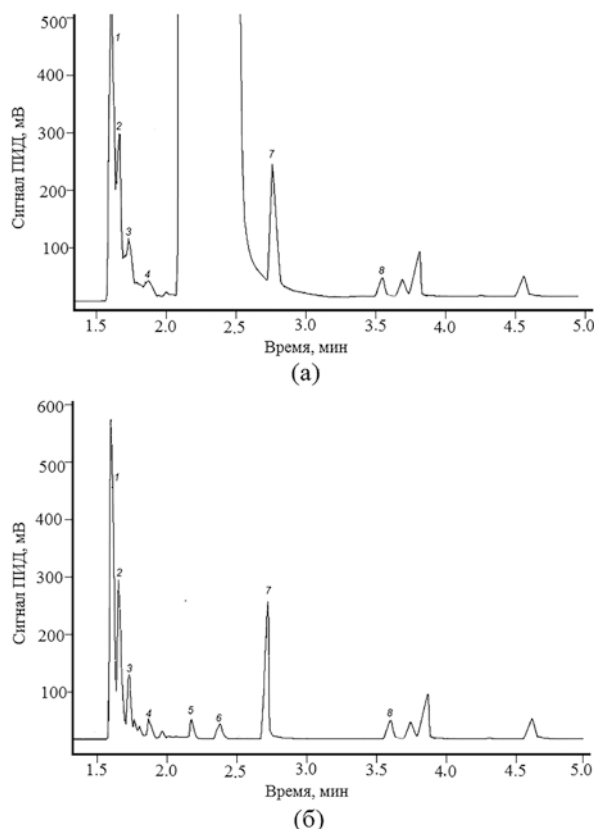


Рис. 1. Хроматограммы, полученные при газохроматографическом анализе этанола с примесью бензина АИ-92 (1 г/л) на капиллярной колонке с полярной фазой OPTIMA WAX Plus без предколонки (а) и с предколонкой с Al_2O_3 (б). 1 – пентан, 2 – гексан, 3 – гептан, 4 – октан, 5 – бензол, 6 – нонан, 7 – толуол, 8 – декан

Fig. 1. Chromatograms obtained by gas chromatographic analysis of ethanol with an admixture of AI-92 gasoline (1 g / l) on a capillary column with the polar phase OPTIMA WAX Plus in the absence (a) and in the presence (б) of a pre-column filled with Al_2O_3 . 1 – pentane, 2 – hexane, 3 – heptane, 4 – octane, 5 – benzene, 6 – nonane, 7 – toluene, 8 – decane

традиционной схеме, при осуществлении которой на хроматограмме присутствует большой пик этанола и отсутствуют некоторые компоненты, входящие в состав бензина, а также хроматограммы, полученные по предложенной схеме, при осуществлении которой на хроматограмме отсутствует пик основного компонента (этанола), который селективно удерживается в лайнере с оксидом алюминия. Хроматограммы на рис. 1 и 2 отличаются полярностью используемых фаз в капиллярной колонке. Изменение полярности фазы приводит к изменению тех компонентов бензина, которые «не видны» на хроматограмме без оксида алюминия, однако принцип предложенной схемы остается прежним. Аналогичные результаты были получены при анализе ацетона.

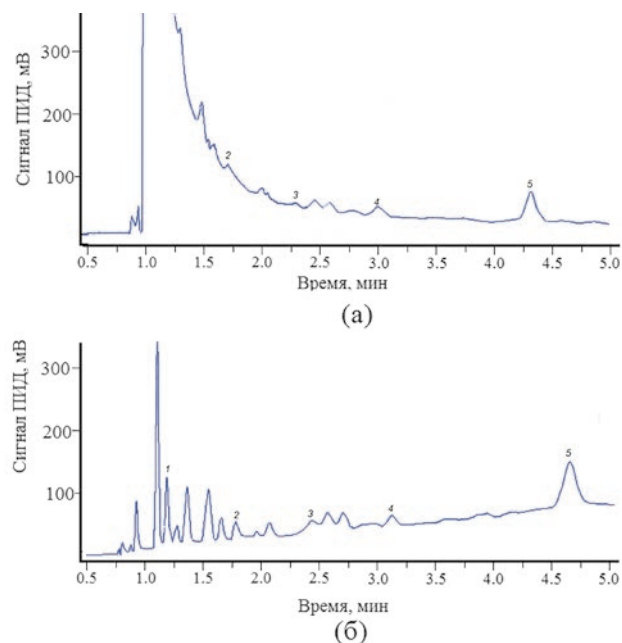


Рис. 2. Хроматограммы, полученные при газохроматографическом анализе этанола с примесью бензина АИ-92 (1 г/л) на капиллярной колонке с неполярной фазой ВРХ1 и без предколонки (а) и с предколонкой с Al_2O_3 (б). 1 – пентан, 2 – гексан, 3 – бензол, 4 – гептан, 5 – толуол

Fig. 2. Chromatograms obtained by gas chromatographic analysis of ethanol with an admixture of AI-92 gasoline (1 g / l) on a capillary column with a nonpolar phase ВРХ1 in the absence (a) and in the presence (б) of a pre-column Al_2O_3 . 1 – pentane, 2 – hexane, 3 – benzene, 4 – heptane, 5 – toluene

Заключение

Таким образом, предложенная схема газохроматографического определения неполярных примесей в полярных растворителях, основанная на селективном удерживании растворителей в лайнере, заполненном оксидом алюминия, позволяет значительно повысить повторяемость результатов и в несколько раз снизить пределы обнаружения аналитов, имеющих на выбранной для разделения капиллярной колонке параметры удерживания, близкие к параметрам удерживания растворителя. При этом метрологические характеристики для других компонентов изменяются незначительно.

Определена область применения предложенной схемы, а именно, установлена группа легкокипящих полярных органических соединений, имеющих достаточно высокое сродство к оксиду алюминия, и группа неполярных соединений, которые практически не удерживаются на этом сорбенте. Принадлежность соединения к той или иной группе определяется их полярностью и поддается априорной оценке по величине диэлектрической проницаемости этого соединения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-33-60099 мол_а_дк).

ACKNOWLEDGEMENTS

Current study was supported by RFFI grant № 16-33-60099 mol_a_dk.

ЛИТЕРАТУРА

1. Extraction for analytical scale sample preparation (IUPAC Technical Report) / C. Poole [et al.] // *Pur. Appl. Chem.* 2016. V. 88, № 7. P. 650-687.
2. Tobiszewski M., Namiesnik J. Direct chromatographic methods in the context of green analytical chemistry // *Tr. Anal. Chem.* 2012. V. 35. P. 67-73.
3. Родинков О.В., Журавлева Г.А., Москвин Л.Н. Влияние модифицирующей добавки хлорида кобальта (II) на селективность стационарных фаз в газовой хроматографии // *Журн. аналит. химии.* 2016. Т. 71, № 10. С. 1095-1100.
4. MacNamara K., Leeb M., Robbat A. Jr. Rapid gas chromatographic analysis of less abundant compounds in distilled spirits by direct injection with ethanol-water venting and mass spectrometric data deconvolution // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. P. 132-142.
5. Gas chromatographic determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes using flame ionization detector in water samples with direct aqueous injection up to 250 µl / R. Kubinec. [et al.] // *J. Chromatogr. A.* 2005. V. 1084. P. 90-94.
6. Engewald W., Teske J., Efera J. Programmed temperature vaporisers-based large volume injection in capillary gas chromatography // *J. Chromatogr. A.* 1999. V. 842. P. 143-161.
7. Hoh E., Mastovska K. Large volume injection techniques in capillary gas chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1186. P. 2-15.
8. Development of a large volume injection method using a programmed temperature vaporization injector - gas chromatography hyphenated to ICP-MS for the simultaneous determination of mercury, tin and lead species at ultra-trace levels in natural waters / J. Teran-Baamonde [et al.] // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1547. P. 77-85.
9. Композиционные сорбенты на основе неорганических солей для экспрессного концентрирования низкомолекулярных полярных органических веществ из влажного воздуха с последующим газохроматографическим определением / О.В. Родинков и др. // *Журн. аналит. химии.* 2014. Т. 69, № 4. С. 390-394.
10. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. С. 117.
11. Киселев А.В. Проблемы химии поверхности и молекулярной теории адсорбции // *Журн. физ. химии.* 1967. Т. 41. С. 2470-2504.
12. Ren Y., Schlager H., Martin D. The application of TD/GC/NICI-MS with an Al₂O₃-PLOT-S column for the determination of perfluoroalkylcycloalkanes in the atmosphere // *Chromatographia.* 2014. V. 77. P. 309-316.
13. Nikolaeva O.A., Patrushev Y.V., Sidel'nikov V.N. Chromatographic properties PLOT multicapillary columns // *J. Chromatogr. A.* 2017. V. 1499. P. 126-133.
14. Reichardt C. Solvents and solvent effects in organic chemistry. 3 Ed. Wiley-VCH. 2003. P. 67.
15. Москва В.В. Растворители в органической химии // *Соросовский образов. журн.* 1999. № 4. С. 44 – 50.
16. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 376 с.

REFERENCES

1. Poole C., Mester Z., Miro M., Pedersen-Bjergaard S., Pawliszyn J. Extraction for analytical scale sample preparation (IUPAC Technical Report). *Pur. Appl. Chem.*, 2016, v. 88, no 7, pp. 650-687. DOI: 10.1515/pac-2015-0705.
2. Tobiszewski M., Namiesnik J. Direct chromatographic methods in the context of green analytical chemistry. *Tr. Anal. Chem.*, 2012, v. 35, pp. 67-73. DOI:10.1016/j.trac.2012.02.006.
3. Rodinkov O.V., Zhuravleva G.A., Moskvina L.N. Influence of modifying cobalt (II) chloride additive on the selectivity of stationary phases in gas chromatography. *Journal of Analytical Chemistry*, 2016, v. 71, no. 10, pp. 1095-1100. DOI: 10.1134/S1061934816100105.
4. MacNamara K., Leeb M., Robbat A. Jr. Rapid gas chromatographic analysis of less abundant compounds in distilled spirits by direct injection with ethanol-water venting and mass spectrometric data deconvolution. *J. Chromatogr. A.*, 2010, v. 1217, pp. 132-142. DOI:10.1016/j.chroma.2009.11.010.
5. Kubinec R., J. Adamuscin J., Jurdakov H., Foltin M., I. Ostrovsky I., Kraus A., L. Sojak L. Gas chromatographic determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes using flame ionization detector in water samples with direct aqueous injection up to 250 µl. *J. Chromatogr. A.*, 2005, v. 1084, pp. 90-94. DOI:10.1016/j.chroma.2004.12.035.
6. Engewald W., Teske J., Efera J. Programmed temperature vaporisers-based large volume injection in capillary gas chromatography. *J. Chromatogr. A.*, 1999, v. 842, pp. 143-161.
7. Hoh E., Mastovska K. Large volume injection techniques in capillary gas chromatography. *J. Chromatogr. A.*, 2008, v. 1186, pp. 2-15. DOI:10.1016/j.chroma.2007.12.001.
8. Teran-Baamonde J., S. Bouchet S., Tessier E., Amouroux D. Development of a large volume injection method using a programmed temperature vaporization injector – gas chromatography hyphenated to ICP-MS for the simultaneous determination of mercury, tin and lead species at ultra-trace levels in natural waters. *J. Chromatogr. A.*, 2018, v. 1547, pp. 77-85. DOI:10.1016/j.chroma.2018.02.056.
9. Rodinkov O.V., Zhuravleva G.A., Maslyakova A.A., Petrova M.V., Moskvina L.N. Composite Adsorbents Based on Inorganic Salts for the Rapid Preconcentration of Low-Molecular Polar Organic Compounds from Humid Air Followed by Gas Chromatographic Determination. *Journal of Analytical Chemistry*, 2014, v. 69, no. 4, pp. 390-394. DOI: 10.1134/S106193481404008X.
10. Gol'bert K.A., Vigdergauz M.S. Vvedenie v gazovuiu hromatografiyu [Introduction to gas chromatography]. Moscow, Khimiya, 1990. 117 p.
11. Kiselev A.V. [Problems of surface chemistry and the molecular theory of adsorption]. *Zhurn. Fiz. Himii* [Journal of Physical Chemistry], 1967, v. 41, pp. 2470-2504.
12. Ren Y., Schlager H., Martin D. The application of TD/GC/NICI-MS with an Al₂O₃-PLOT-S column for the determination of perfluoroalkylcycloalkanes in the atmosphere. *Chromatographia*, 2014, v. 77, pp. 309-316. DOI:10.1007/s10337-013-2584-6.
13. Nikolaeva O.A., Patrushev Y.V., Sidel'nikov V.N. Chromatographic properties PLOT multicapillary columns. *J. Chromatogr. A.*, 2017, v. 1499, pp. 126-133. DOI:10.1016/j.chroma.2017.01.087.
14. Reichardt C. Solvents and Solvent effects in organic chemistry. 3 Ed. Wiley-VCH. 2003. P. 67.
15. Moskva V.V. Rastvoriteli v organicheskoi khimii [Solvents in organic chemistry] // *Sorosovskii obrazovatelnyi zhurnal* [Soros educational journal]. 1999. № 4. P. 44 – 50 (in Russian).
16. Rabinovich V.A., Havin Z.Ya. Kratkii himicheskii spravochnik [Brief Chemical Handbook]. Leningrad, Khimiia, 1977. 376 p.